

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-168248

(43)Date of publication of application : 22.06.1999

Int.Cl.

H01L 41/187

C04B 35/49

H01L 41/09

H01L 41/24

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(72)Inventor : KONDO MASAO

HIDA KATSU HARU

PIEZOELECTRIC DEVICE AND MANUFACTURE THEREOF

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric device which is sintered at a low temperature and high in piezoelectric characteristics and where electrodes of Ag-Pd alloy or the like can be used.

SOLUTION: The piezoelectric body of a piezoelectric element is formed through a manner where at maximum 5 mol.% lead oxide, silver oxide, and bismuth oxide or a mixture of them is mixed as additive into material powder whose composition is represented by a formula, $a\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-bPbTiO}_3\text{-cPbZrO}_3$ (where $0.4 < a < 0.6$, $0.5 < b < 0.45$, $0.05 < c < 0.25$, and $a+b+c=1$) for the formation of piezoelectric material powder, and the piezoelectric material powder is sintered into a piezoelectric body where the additive component is removed.

LEGAL STATUS

Date of request for examination]

28.05.2003

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Date of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted to registration]

Date of final disposal for application]

Patent number]

Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

NOTICES *

an Patent Office is not responsible for any
 ages caused by the use of this translation.

is document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
 ** shows the word which can not be translated.
 the drawings, any words are not translated.

 AIMS

im(s)]

aim 1] A piezo electric crystal and an electrode are included and the piezo electric crystal concerned is $\text{aPbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-bPbTiO}_3\text{-cPbZrO}_3$ (in this formula). To the raw material powder of $0.4 < a < 0.6$, $0.25 < b < 0.45$, $0.05 < c < 0.25$, the presentation range of $a+b+c=1$ The piezoelectric device characterized by being the piezo electric crystal which removed the addition component concerned and was obtained from the sintered compact front face produced from the piezo-electric powder which added a maximum of five-mol % of lead oxides, silver oxide and bisumuth oxide, or those mixture as an addition component on the basis of this raw material powder.

aim 2] The piezoelectric device according to claim 1 whose addition of said addition component is two-mol [a maximum of] %.

aim 3] The piezoelectric device according to claim 1 or 2 to which the ingredient of said electrode uses silver or the Pd alloy below palladium content 50 atom % as a principal component.

aim 4] The piezoelectric device of any one publication to claims 1-3 used as an actuator.

aim 5] $\text{aPbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-bPbTiO}_3\text{-cPbZrO}_3$ (in this formula) To the raw material powder of $0.4 < a < 0.6$, $0.25 < b < 0.45$, $0.05 < c < 0.25$, and the presentation range of $a+b+c=1$ The piezo electric crystal characterized by removing the addition component concerned and being obtained from the sintered compact front face produced from the piezo-electric powder which added a maximum of five-mol % of lead oxides, silver oxide and bisumuth oxide, or those mixture as an addition component on the basis of this raw material powder.

aim 6] It is the manufacture approach of a piezoelectric device including formation of an electrode, and production of piezo electric crystal by sintering of piezo-electric powder, and is $\text{aPbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-bPbTiO}_3\text{-cPbZrO}_3$ (in this formula) about the piezo electric crystal concerned. To the raw material powder of $0.4 < a < 0.6$, $0.25 < b < 0.45$, $0.05 < c < 0.25$, and the presentation range of $a+b+c=1$ The piezoelectric-device manufacture approach characterized by sintering the piezo-electric powder which added a maximum of five-mol % of lead oxides, silver oxide and bisumuth oxide, or those mixture on the basis of this raw material powder, and removing and producing the addition component concerned.

aim 7] The approach according to claim 6 of performing by grinding the sintered compact front face after sintering of said addition component.

aim 8] Produce the green sheet of piezo-electric powder and an electrode is formed in some things of these green sheets. A layered product is made from a green sheet without an electrode, and the green sheet which has an electrode. It is the approach of manufacturing the piezoelectric device equipped with the laminated structure of a piezo electric crystal and an electrode by calcinating this layered product and sintering piezo-electric powder. It is $\text{aPbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-bPbTiO}_3\text{-cPbZrO}_3$ (in this formula) as raw material powder of the piezo electric crystal concerned. The thing of $0.4 < a < 0.6$, $0.25 < b < 0.45$, $0.05 < c < 0.25$, and the presentation range of $a+b+c=1$ is used. The piezoelectric-device manufacture approach characterized by using the piezo-electric powder which added a maximum of five-mol % of lead oxides, silver oxide and bisumuth oxide, or those mixture on the basis of the raw material powder concerned at this raw material powder for production of a green sheet, and removing the addition component concerned after sintering of piezo-electric powder.

aim 9] The approach according to claim 8 of performing by grinding the sintered compact front face after sintering of said addition component.

aim 10] $\text{aPbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-bPbTiO}_3\text{-cPbZrO}_3$ (in this formula) To the raw material powder of $0.4 < a < 0.6$, $0.25 < b < 0.45$, $0.05 < c < 0.25$, and the presentation range of $a+b+c=1$ The piezo electric crystal manufacture approach characterized by sintering the piezo-electric powder which added a maximum of five-mol % of lead oxides, silver oxide and bisumuth oxide, or those mixture as an addition component on the basis of this raw material powder, removing the addition component concerned subsequently, and manufacturing a piezo electric crystal.

on://www4.ipdl.ipo.go.jp/cgi-bin/tran_web CGI_ejje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.ipo.go.jp%2FToku... 7/19/2004

inslation done.]

NOTICES *

an Patent Office is not responsible for any
ages caused by the use of this translation.

his document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
*** shows the word which can not be translated.
the drawings, any words are not translated.

TAILED DESCRIPTION

tailed Description of the Invention]

01]
ld of the Invention] This invention relates to the piezoelectric device applied to the actuator used with the head for
jet printers etc., and its manufacture approach.

02]
scription of the Prior Art] In the actuator used for the head for ink jet printers etc., the piezoelectric device which
covers a high variation rate by impression of a low battery is called for. Generally these piezoelectric devices are
manufactured from the sintered compact which calcinated raw material powder and was obtained, and in order to
manufacture the piezoelectric device of high performance, they must use after sintering raw material powder with the
h degree of sintering which discovers a piezo-electric high property. Moreover, although platinum is used from the
ner as an electrode material used by the piezoelectric device, in order to use the silver-palladium alloy of low cost
as an electrode from platinum, to use the piezo-electric powder which can be sintered at lower temperature is
ired.

03] Powder is sintered at low temperature, so that the particle size is small. In order to make low temperature
sintering possible, piezo-electric powder is usually pulverized with grinders, such as a ball mill, and the powdered
egree of sintering is raised. To use the detailed particle directly compounded with the sol gel process which used the
anometallic compound other than pulverizing with a grinder, or the coprecipitation method using mineral salt is also
d. Moreover, in order to raise a degree of sintering, adding an additive to piezo-electric powder is also performed.
04] On the other hand, although the additive is generally widely used for the purpose of the improvement of the
perty of a piezoelectric device in addition to improvement in a degree of sintering, the additive in that case
onstrates desired effectiveness by [the] remaining to a piezoelectric device.

05]
blem(s) to be Solved by the Invention] In order to obtain a piezoelectric device from raw material powder, it is
ecessary to make a Plastic solid (green sheet) from powder first, and the binder etc. is added in order to fabricate
vder, and so that a powdered fluidity may be raised. A binder is removed from a Plastic solid before sintering of raw
terial powder (cleaning). If a powdered particle size becomes small, generally specific surface area will increase. And
powdered specific surface area becomes large, since the binder of a large quantity will be needed for a wrap sake in
nd this binder will be removed from a Plastic solid by cleaning, the consistency of a Plastic solid will fall as a result
l the sintered density of a piezoelectric device will fall.

06] Detailed raw material powder is obtained from a sol gel process or a coprecipitation method. However, it
comes difficult for each particle to tend to condense the particle of the powder by these approaches from a
matically fine thing, therefore to make the consistency of a powder-molding object high by compression. Moreover,
ce a complicated process is needed using a raw material with these expensive powder manufacture approaches, a
wder manufacturing cost is high and the powder of a practical price is not obtained.

07] On the other hand, unlike the additive added for an improvement of a piezo-electric property, the additive added
piezo-electric powder for the improvement in a degree of sintering spoils the piezo-electric property of the sintered
zoelectric device in many cases. That is, the technique which raises simultaneously the both sides of a degree of
tering and a piezo-electric property by using an additive is not known.

08] This invention solves the above-mentioned various problems, and it aims at offering the piezoelectric device
ich shows a piezo-electric high property, and offering the approach of manufacturing this piezoelectric device while
tering at the low temperature which can use electrodes, such as a silver-palladium alloy of low cost, from platinum is
ssible.

09]

means for Solving the Problem] The piezoelectric device of this invention contains a piezo electric crystal and an electrode, and the piezo electric crystal concerned is $a\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-bPbTiO}_3\text{-cPbZrO}_3$ (in this formula). To the material powder of $0.4 < a < 0.6$, $0.25 < b < 0.45$, $0.05 < c < 0.25$, and the presentation range of $a+b+c=1$ It is characterized by being the piezo electric crystal which removed the addition component concerned and was obtained in the sintered compact front face produced from the piezo-electric powder which added a maximum of five-mol % of lead oxides, silver oxide and bisumuth oxide, or those mixture as an addition component on the basis of this raw material powder.

10] The piezoelectric-device manufacture approach of this invention is the manufacture approach of a piezoelectric device including formation of an electrode, and production of the piezo electric crystal by sintering of piezo-electric powder. It is $a\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-bPbTiO}_3\text{-cPbZrO}_3$ (in this formula) about the piezo electric crystal concerned. To the material powder of $0.4 < a < 0.6$, $0.25 < b < 0.45$, $0.05 < c < 0.25$, and the presentation range of $a+b+c=1$ The piezo-electric powder which added a maximum of five-mol % of lead oxides, silver oxide and bisumuth oxide, or those mixture on the basis of this raw material powder is sintered, and it is characterized by removing and producing the addition component concerned.

11]

Embodiment of the Invention] The piezoelectric device of this invention contains a piezo electric crystal and an electrode. And a baking object can be divided as occasion demands, it can grind, and such a piezoelectric device can be manufactured, after making a layered product 3 from piezo-electric powder for the electrode layer 2 from green sheet 1' which formed by printing and formed the green sheet 1 without an electrode, and the electrode layer to a part of thing 1' the green sheets which produced the green sheet 1 and were produced and calcinating the cleaning object 4 after printing, as shown in drawing 1 . The piezoelectric device manufactured in this way is shown by six in drawing 1 .

12] the raw material powder used for manufacture of the piezoelectric device of this invention -- $a\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{-bPbTiO}_3\text{-cPbZrO}_3$ (this formula -- setting -- $0.4 < a < 0.6$ and $0.25 < b < 0.45$, $0.05 < c < 0.25$, and $a+b+c=1$) -- it is the thing of the presentation range and this presentation range is equivalent to a field with the slash of the composition diagram of drawing 2 . In this invention, the piezo-electric powder which adds a maximum of five-mol % of lead oxides, silver oxide and bisumuth oxide, or those mixture on the basis of raw material powder to the raw material powder of this presentation range, and is prepared is used, and a piezo electric crystal is manufactured by sintering. Although the piezoelectric device of this invention is formed by combining this piezo electric crystal with an electrode, it does not interfere, even if it uses the piezo electric crystal itself independently depending on an application.

13] The piezo-electric powder used by this invention is PbO , NiO and Nb_2O_3 which serve as an ingredient of raw material powder if an example is given, TiO_2 , and ZrO_2 . Ag_2O , PbO , or Bi_2O_3 which carries out weighing capacity also serves as an addition component further Weighing capacity is carried out, raw material powder and the mixture of addition component are made, temporary quenching of this can be carried out and it can be prepared. Grinding and processing may be carried out in order to make mixture before temporary quenching of raw material powder and an addition component, and mixture after temporary quenching into a moderate particle size.

14] The melting points of the silver oxide (Ag_2O) contained in the piezo-electric powder of this invention, a lead oxide (PbO), and the bisumuth oxide (Bi_2O_3) are each 300 degree C, 888 degrees C, and 817 degrees C, and these are lower than the sintering temperature of the raw material powder used by this invention. In the process in which the piezoelectric device (or piezo electric crystal) of this invention is manufactured, the liquid phase which uses as a principal component the silver oxide, lead oxide, or bisumuth oxide contained in piezo-electric powder arises as burning temperature rises. The generated liquid phase moves to a pore part gradually, promotes sintering of a raw material powder particle at lower temperature (phenomenon known as liquid phase sintering), and raises the consistency of a sintered compact as compared with sintering which does not generate the liquid phase at the same time it makes easy sintering of the particle of the above-mentioned raw material powder, and a particle. That is, by this invention, raw material powder can be sintered at temperature lower than the case where these are not added, by having added the silver oxide, a lead oxide, or the bisumuth oxide to raw material powder.

15] Here, with reference to the mimetic diagram of drawing 3 , the baking process at the time of manufacture of the piezoelectric device (or piezo electric crystal) of this invention is explained notionally. The raw material powder 21, the silver oxide and a lead oxide, or the addition component 22 of the bisumuth oxide is contained in the piezo-electric powder of this invention, and a Plastic solid is produced from this raw material powder. If this Plastic solid is calcinated, a liquid phase 23 of an addition component will arise as burning temperature rises. If sintering advances, the liquid phase 23 moves to the part of pore 24 and the amount of the pore 24 in a Plastic solid decreases, the liquid phase 23

es on the front face of a Plastic solid, and all the liquid phase 23 comes to exist in a front face on parenchyma in the sintered compact obtained eventually. The amount of the liquid phase 23 which oozed on the front face is a minute amount, for example, can be easily removed by grinding a front face. Therefore, the excessive silver oxide added to raw material powder, a lead oxide, or the bisumuth oxide is easily removable. After removing the liquid phase which oozed on the front face, the thing of the completely same presentation as the sintered compact obtained from the raw material powder which does not add an additive as a result can be obtained.

16] The component (the silver oxide, a lead oxide, bisumuth oxide, or those mixture) added to raw material powder express effectiveness sufficient with the addition not more than 2 mol % on the basis of raw material powder, and bring about a piezoelectric device with a piezo-electric good property by sintering at low temperature. Although by addition components may be used from two-mol %, if an addition increases, a part of addition component will remain inside a sintered compact, without oozing out on a front face, and it will cause [of a piezo-electric property] sintering. It is suitable to consider as the addition within the limits which does not exceed five-mol % generally.

17] The silver oxide, lead oxide, and bisumuth oxide of an addition component may be used independently, and may be used as mixture of those arbitration. When mixture was used, artificers could control generation of the pyrochlore phase constituting the cause of lowering of a piezo-electric property, and checked that the piezo-electric powder of 99% perovskite phases could be obtained at 900 degrees C substantially lower than before. Moreover, the piezo-electric powder of this invention which carried out temporary quenching of the mixture of raw material powder and an addition component, and manufactured it was more excellent in the 900-1100-degree C low-temperature degree of sintering compared with the case of the former only using the same raw material powder, and the piezoelectric device sintered and obtained at 1050 degrees C in this piezo-electric powder showed the piezo-electric high property which an electromechanical coupling coefficient (k33) calls 80%, and a piezoelectric constant calls 950 pm/V.

18] Since the sintering temperature of a piezo electric crystal can be low suppressed by using the piezo electric crystal raw material powder which added the addition component, it is not necessary to use expensive platinum for an internal electrode, and to use the high-melting silver-palladium alloy when a palladium content is high in this invention. That is, in the piezoelectric device of this invention, the activity of the electrode material of the low melting point is possible. A typical low melting point electrode material can use silver or the Ag-Pd alloy of the palladium content 0 - 50 mol % as a principal component. In addition, it is usable in nickel (nickel) metal etc., for example.

19] [Example] Next, an example explains this invention further. Needless to say, this invention is not limited to these examples.

20] [Example 1] This example explains manufacture of the piezo-electric powder used as the piezo electric crystal ingredient of a piezoelectric device. Moreover, the production process of this piezo-electric powder is shown in drawing 1.

21] PbO, NiO, Nb 2O5, and TiO2 And ZrO2 With the ball mill which put the diameter zirconia ball of 5mm into the ball mill for each raw material powder and the powder of Ag2 O of an addition component after weighing capacity, respectively, grinding mixing of the acetone was carried out as a solvent (it is also good to use alcohol or water) for 20 hours, and it homogenized. Subsequently, the powder which separated and collected a ball and distributed solvents was fully dried at 80 degrees C among the hot bus for 8 hours (when alcohol or water was used, until it put into the 120-degree C thermostat and all solvents evaporated), and temporary quenching of this desiccation powder was carried out at 350 degrees C for 3 hours. Then, with the ball mill into which the diameter zirconia ball of 5mm was put for temporary-quenching powder, as explained previously, it ground by the same approach as having ground the powder after weighing capacity, and piezo-electric powder (mean particle diameter of about 1 micrometer) was collected.

22] [Example 2] Except for having changed into PbO the addition component added to raw material powder from Ag2 O, piezo-electric powder was manufactured by the same approach as an example 1.

23] [Example 3] In this example, the piezoelectric device was manufactured from the piezo-electric powder manufactured in the example 1 according to the approach previously explained with reference to drawing 1.

24] First, the piezo-electric powder obtained in the example 1 was mixed with the ball mill together with a polyvinyl alcohol (PVB) (organic binder), dibutyl phthalate (DBP) (plasticizer), and ethanol (organic solvent), and the slurry was produced. Next, the piezo electric crystal green sheet with a thickness of 50 micrometers was fabricated with the doctor blade method from this slurry.

25] After piercing the obtained piezo electric crystal green sheet for 100mm around, the Ag-Pd paste was screen-printed to some things of them, and the electrode layer was formed in them. Next, four sheets and eight non-printed green sheets were unified for the green sheet which printed 30 sheets and an electrode layer for the non-printed green sheet by 80 degrees C and 50MPa with a 1 shaft press behind a laminating in piles, and the layered product was

ained. Furthermore, the layered product was degreased at 500 degrees C among atmospheric air with the electric face for 4 hours, and the cleaning object was acquired.

26] The cleaning object was put in into high-purity-alumina porcelain, and it covered, it calcinated at 950 degrees C in the electric furnace for 6 hours, and the sintered compact was manufactured. At this time, the cleaning object acted by 5 in drawing 1 and the powder (namely, piezo-electricity [having manufactured in the example 1] powder) his presentation have been arranged around a cleaning object. Cutting processing was carried out and the obtained sintered compact was used as the piezoelectric device according to individual at the appearance of a piezo electric crystal.

27] [Example 4] The piezo-electric powder manufactured in the example 2 was used, and the piezoelectric device is manufactured in the same way as an example 3.

28] The piezoelectric device manufactured in the examples 2 and 4 showed the piezo-electric property equivalent to piezoelectric device manufactured from the raw material powder which does not add an additive.

29] $0.5\text{Pb(s)}(\text{nickel } 1 / 3 \text{ Nb } 2/3) \text{O}_3\text{-}0.35\text{PbTiO}_3\text{-}0.15\text{PbZrO}_3$ manufactured in the example 1 to drawing 5 2O_2 mol of Ag -- the sample of the added piezo-electric powder -- Ag_2O -- replacing with -- PbO -- one-mol % -- as the sample and the object for a comparison of the added piezo-electric powder -- an additive -- not containing -- $0.5\text{Pb(s)}(\text{nickel } 1 / 3 \text{ Nb } 2/3) \text{O}_3\text{-}0.35\text{PbTiO}_3\text{-}0.15\text{PbZrO}_3$ The relation of the temperature and burning shrinkage of a sample is shown. As compared with the sample which adds no samples containing Ag_2O of the addition component by this invention, or PbO , it turns out that sintering temperature is falling by 100 degrees C or more.

30] drawing 6 (a) -- PbO -- one-mol % -- the X diffraction pattern on the front face of a sintered compact of the added piezo-electric powder sample is shown. It turns out that the peak of the liquid phase which oozed out on the front face other than the peak of the perovskite phase which shows a piezo-electric property has appeared. The X diffraction pattern shown in drawing 6 (b) is obtained about the front face of the same sample after surface polish. It turns out that the liquid phase which oozed out on the front face is removed by polish, and is only a perovskite phase.

31] Furthermore, it checked that the front face after polish of the piezoelectric device manufactured from the piezo-electric powder which added the additive was observed with an electron microscope, and there were not a front face of a piezoelectric device which manufactured from the powder which does not add an additive, and a change.

32] [Effect of the Invention] Without changing the ingredient presentation for which it asks as a piezoelectric device according to this invention, utilization of the piezoelectric device as which it calcinates at temperature low about 100 degrees C, and lowering of a piezo-electric property is not regarded is attained rather than it is reported conventionally. As, since burning temperature can be stopped low, a cheaper piezoelectric device can be offered, without it becoming necessary to use expensive platinum and a silver-palladium alloy with a high palladium content for an internal electrode, and sacrificing a piezo-electric property. Such a piezoelectric device can be used as a high performance actuator, and it contributes to amplification of utilization, such as a device equipped with such an actuator, for example, ink jet printer etc., greatly.

translation done.]

OTICES *

an Patent Office is not responsible for any
ages caused by the use of this translation.

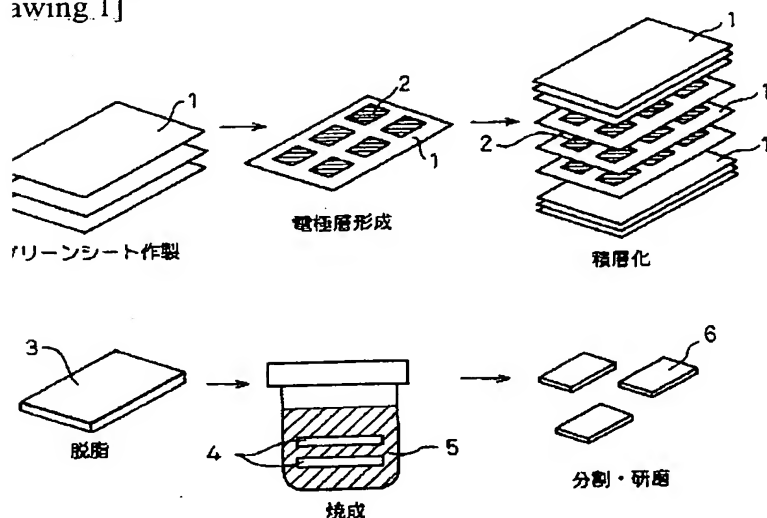
his document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

** shows the word which can not be translated.

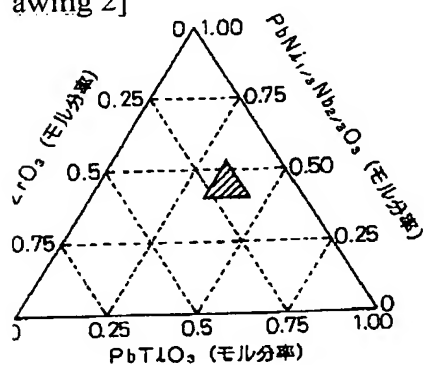
the drawings, any words are not translated.

AWINGS

rawing 1]



rawing 2]



rawing 3]

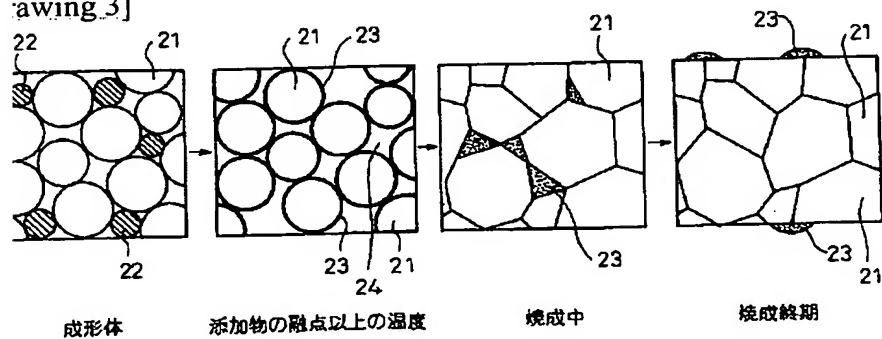


Figure 4]

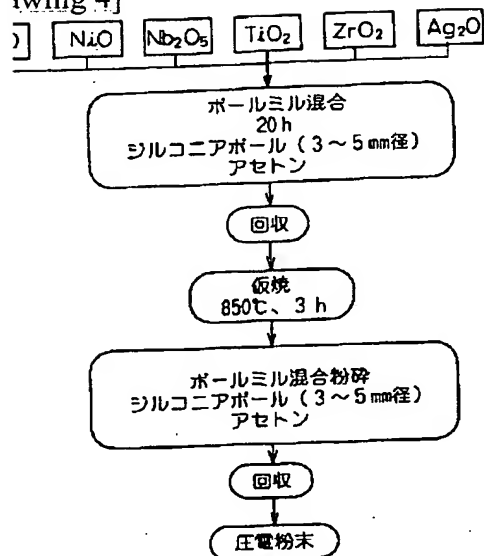


Figure 5]

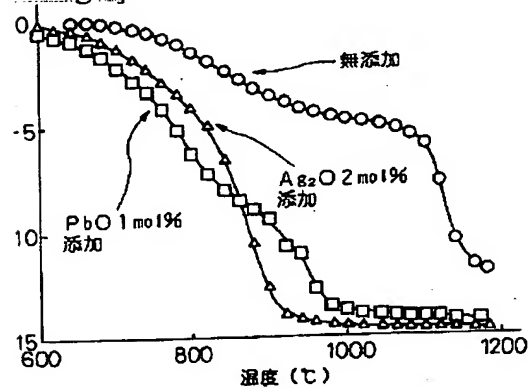
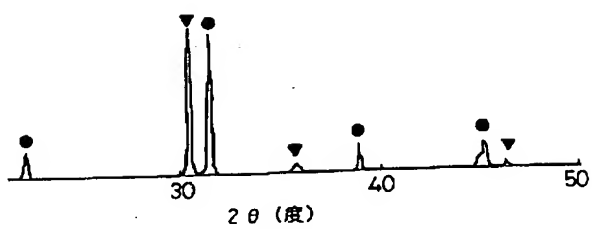


Figure 6]

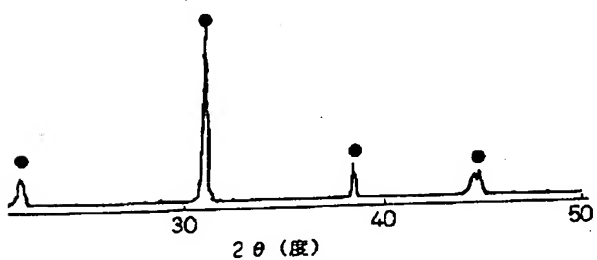
(a)

● ペロブスカイト相
▼ 表面にしみ出した液相



(b)

● ペロブスカイト相



anslation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-168248

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 1 L 41/187		H 0 1 L 41/18	1 0 1 D
C 0 4 B 35/49		C 0 4 B 35/49	T
H 0 1 L 41/09		H 0 1 L 41/08	C
41/24		41/22	A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平9-334054	(71) 出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
(22) 出願日	平成9年(1997)12月4日	(72) 発明者	近藤 正雄 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
		(72) 発明者	肥田 勝春 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 圧電素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 白金より低コストの Ag-Pd 合金等の電極を使用できる低温での焼結が可能であるとともに、高い圧電特性を示す圧電素子と、その製造方法を提供する。

【解決手段】 圧電素子における圧電体を、 $a\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - b\text{PbTiO}_3 - c\text{PbZrO}_3$ (この式において、 $0.4 < a < 0.6$ 、 $0.25 < b < 0.45$ 、 $0.05 < c < 0.25$ 、且つ $a + b + c = 1$) の組成範囲の原料粉末に、この原料粉末を基準にして最高5モル%の酸化鉛、酸化銀、酸化ビスマス又はそれらの混合物を添加成分として加えた圧電粉末を焼結し、添加成分を除去して得られた圧電体とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 圧電体と電極とを含み、当該圧電体が、
 $a\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - b\text{PbTiO}_3 - c\text{PbZrO}_3$ （この式において、 $0.4 < a < 0.6$ 、 $0.25 < b < 0.45$ 、 $0.05 < c < 0.25$ 、且つ $a + b + c = 1$ ）の組成範囲の原料粉末に、この原料粉末を基準にして最高5モル%の酸化鉛、酸化銀、酸化ビスマス又はそれらの混合物を添加成分として加えた圧電粉末から作製した焼結体表面から当該添加成分を除去して得られた圧電体であることを特徴とする圧電素子。

【請求項2】 前記添加成分の添加量が最高で2モル%である、請求項1記載の圧電素子。

【請求項3】 前記電極の材料が銀又はパラジウム含有量50原子%以下のAg-Pd合金を主成分とする、請求項1又は2記載の圧電素子。

【請求項4】 アクチュエータとして利用される、請求項1から3までのいずれか一つに記載の圧電素子。

【請求項5】 $a\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - b\text{PbTiO}_3 - c\text{PbZrO}_3$ （この式において、 $0.4 < a < 0.6$ 、 $0.25 < b < 0.45$ 、 $0.05 < c < 0.25$ 、且つ $a + b + c = 1$ ）の組成範囲の原料粉末に、この原料粉末を基準にして最高5モル%の酸化鉛、酸化銀、酸化ビスマス又はそれらの混合物を添加成分として加えた圧電粉末から作製した焼結体表面から当該添加成分を除去して得られたものであることを特徴とする圧電体。

【請求項6】 電極の形成と圧電粉末の焼結による圧電体の作製を含む圧電素子の製造方法であって、当該圧電体を $a\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - b\text{PbTiO}_3 - c\text{PbZrO}_3$ （この式において、 $0.4 < a < 0.6$ 、 $0.25 < b < 0.45$ 、 $0.05 < c < 0.25$ 、且つ $a + b + c = 1$ ）の組成範囲の原料粉末に、この原料粉末を基準にして最高5モル%の酸化鉛、酸化銀、酸化ビスマス又はそれらの混合物を添加した圧電粉末を焼結し、当該添加成分を除去して作製することを特徴とする圧電素子製造方法。

【請求項7】 前記添加成分の除去を焼結後の焼結体表面を研磨して行う、請求項6記載の方法。

【請求項8】 圧電粉末のグリーンシートを作製し、これらのグリーンシートのうちの一部のものに電極を形成し、電極のないグリーンシートと電極を有するグリーンシートから積層体を作り、この積層体を焼成して圧電粉末を焼結することにより圧電体と電極の積層構造を備えた圧電素子を製造する方法であって、当該圧電体の原料粉末として $a\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - b\text{PbTiO}_3 - c\text{PbZrO}_3$ （この式において、 $0.4 < a < 0.6$ 、 $0.25 < b < 0.45$ 、 $0.05 < c < 0.25$ 、且つ $a + b + c = 1$ ）の組成範囲のものを使用し、グリーンシートの作製にこの原料粉末に当該原料粉末を基準にして最高5モル%の酸化鉛、酸化銀、酸化ビ

スマス又はそれらの混合物を添加した圧電粉末を使用し、そして圧電粉末の焼結後に当該添加成分を除去することを特徴とする圧電素子製造方法。

【請求項9】 前記添加成分の除去を焼結後の焼結体表面を研磨して行う、請求項8記載の方法。

【請求項10】 $a\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - b\text{PbTiO}_3 - c\text{PbZrO}_3$ （この式において、 $0.4 < a < 0.6$ 、 $0.25 < b < 0.45$ 、 $0.05 < c < 0.25$ 、且つ $a + b + c = 1$ ）の組成範囲の原料粉末に、この原料粉末を基準にして最高5モル%の酸化鉛、酸化銀、酸化ビスマス又はそれらの混合物を添加成分として加えた圧電粉末を焼結し、次いで当該添加成分を除去して圧電体を製造することを特徴とする圧電体製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェットプリンタ用ヘッド等で利用されるアクチュエータに適用する圧電素子とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェットプリンタ用ヘッド等に用いられるアクチュエータでは、低電圧の印加で高い変位を発現する圧電素子が求められている。これらの圧電素子は一般に、原料粉末を焼成して得られた焼結体から製作されており、高性能の圧電素子を製造するためには、焼結後に高い圧電特性を発現する焼結性の高い原料粉末を使用しなければならない。また、圧電素子で用いられる電極材料として従来から白金が使用されているが、白金より低コストの銀-パラジウム合金等を電極として使用するために、より低い温度で焼結できる圧電粉末を使用することが望まれている。

【0003】粉末は、その粒径が小さいほど、低温で焼結する。低温焼結を可能にするために、通常は圧電粉末をボールミル等の粉碎機で微粉碎し、粉末の焼結性を高めている。粉碎機での微粉碎のほかに、有機金属化合物を用いたゾルゲル法、あるいは無機塩を用いた共沈法等で直接合成した微細な微粒子を使用することも試みられている。また、焼結性を向上させるために、圧電粉末に添加物を加えることも行われている。

【0004】その一方、添加物は、焼結性の向上以外に、圧電素子の特性の改善を目的として一般的に広く用いられているが、その場合の添加物は、圧電素子に残留することにより所望の効果を発揮するものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】原料粉末から圧電素子を得るためには、最初に粉末から成形体（グリーンシート）を作る必要があり、そして粉末を成形するために、粉末の流動性を高めるようにバインダ等が添加されている。バインダは、原料粉末の焼結前に成形体から除去（脱脂）される。粉末の粒径が小さくなると、一

般に比表面積が増大する。そして粉末の比表面積が大きくなってくると、それを覆うために大量のバインダが必要になり、このバインダは脱脂により成形体から除去されるので、結果として成形体の密度が低下し、圧電素子の焼結密度が低下してしまう。

【0006】ゾルゲル法や共沈法からは、微細な原料粉末が得られる。ところが、これらの方法による粉末の粒子は非常に細かいことから個々の微粒子が凝集しやすく、そのため圧縮により粉末成形体の密度を高くするのが困難になる。また、これらの粉末製造方法は、高価な原料を用い、複雑な工程が必要になることから、粉末製造コストが高く、実用的な値段の粉末は得られていない。

【0007】一方、焼結性向上のために圧電粉末に加えられる添加物は、圧電特性の改善のために加えられる添加物と異なり、焼結した圧電素子の圧電特性を損なうことが多い。すなわち、添加物を用いることで焼結性と圧電特性の双方を同時に向上させる技術は知られていない。

【0008】本発明は、上記の様々な問題を解消して、白金より低コストの銀-パラジウム合金等の電極を使用できる低温での焼結が可能であるとともに、高い圧電特性を示す圧電素子を提供すること、そしてこの圧電素子を製造する方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の圧電素子は、圧電体と電極とを含み、当該圧電体が、 $aPbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - bPbTiO_3 - cPbZrO_3$ （この式において、 $0.4 < a < 0.6$ 、 $0.25 < b < 0.45$ 、 $0.05 < c < 0.25$ 、且つ $a + b + c = 1$ ）の組成範囲の原料粉末に、この原料粉末を基準にして最高5モル%の酸化鉛、酸化銀、酸化ビスマス又はそれらの混合物を添加成分として加えた圧電粉末から作製した焼結体表面から当該添加成分を除去して得られた圧電体であることを特徴とする。

【0010】本発明の圧電素子製造方法は、電極の形成と圧電粉末の焼結による圧電体の作製とを含む圧電素子の製造方法であって、当該圧電体を $aPbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - bPbTiO_3 - cPbZrO_3$ （この式において、 $0.4 < a < 0.6$ 、 $0.25 < b < 0.45$ 、 $0.05 < c < 0.25$ 、且つ $a + b + c = 1$ ）の組成範囲の原料粉末に、この原料粉末を基準にして最高5モル%の酸化鉛、酸化銀、酸化ビスマス又はそれらの混合物を添加した圧電粉末を焼結し、当該添加成分を除去して作製することを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の圧電素子は、圧電体と電極とを含む。そしてこのような圧電素子は、例えば図1に示したように、圧電粉末からグリーンシート1を作製し、作製したグリーンシートのうちの一部のもの1'に

電極層2を例えば印刷により形成し、電極のないグリーンシート1と電極層を形成したグリーンシート1'から積層体3を作り、そして脱脂後、脱脂体4を焼成してから、必要により焼成体を分割し、研磨して製造することができる。図1中の6で示されているのが、こうして製造された圧電素子である。

【0012】本発明の圧電素子の製造に用いられる原料粉末は、 $aPbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - bPbTiO_3 - cPbZrO_3$ （この式において、 $0.4 < a < 0.6$ 、 $0.25 < b < 0.45$ 、 $0.05 < c < 0.25$ 、且つ $a + b + c = 1$ ）なる組成範囲のものであり、この組成範囲は、図2の組成図の斜線つきの領域に相当する。本発明においては、この組成範囲の原料粉末に、原料粉末を基準にして最高5モル%の酸化鉛、酸化銀、酸化ビスマス又はそれらの混合物を添加して調製される圧電粉末を使用して、焼結により圧電体を製造する。この圧電体を電極と組み合わせることで、本発明の圧電素子が形成されるが、用途によっては圧電体そのものを単独で使用しても差し支えない。

【0013】本発明で使用される圧電粉末は、一例を挙げるとすれば、原料粉末の材料となる PbO 、 NiO 、 Nb_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 を秤量し、更に添加成分となる Ag_2O 、 PbO 又は Bi_2O_3 を秤量して、原料粉末と添加成分の混合物を作り、これを仮焼して調製することができる。原料粉末と添加成分との仮焼前の混合物及び仮焼後の混合物とも、適度の粒径とするため粉砕処理してもよい。

【0014】本発明の圧電粉末に含まれる酸化銀(Ag_2O)、酸化鉛(PbO)及び酸化ビスマス(Bi_2O_3)の融点は、それぞれの $300^\circ C$ 、 $888^\circ C$ 、 $817^\circ C$ であり、これらは本発明で用いる原料粉末の焼結温度より低い。本発明の圧電素子（あるいは圧電体）を製造する過程で、焼成温度が上昇するにつれて、圧電粉末に含まれている酸化銀、酸化鉛あるいは酸化ビスマスを主成分とする液相が生じる。生成した液相は、上記原料粉末の粒子と粒子の結合を容易にすると同時に、徐々に気孔部分へ移動して原料粉末粒子の焼結をより低い温度で促進（液相焼結として知られる現象）し、液相を生成しない焼結と比較して焼結体の密度を上昇させる。すなわち、本発明では、原料粉末に酸化銀、酸化鉛あるいは酸化ビスマスを添加したことにより、これらを添加しない場合よりも低い温度で原料粉末を焼結することができる。

【0015】ここで、図3の模式図を参照して、本発明の圧電素子（あるいは圧電体）の製造時の焼成工程を概念的に説明する。本発明の圧電粉末には、原料粉末21と、酸化銀、酸化鉛又は酸化ビスマスの添加成分22が含まれており、この原料粉末から成形体を作製する。この成形体を焼成すると、焼成温度が上昇するにつれて添加成分の液相23が生じる。焼結が進行して液相23が

気孔24の部分へ移動し、成形体中の気孔24の量が減少してくると、液相23は成形体の表面上にしみ出てきて、最終的に得られた焼結体においては実質上全ての液相23が表面に存在するようになる。表面にしみ出た液相23の量は微量であり、例えば表面を研磨することにより、容易に取り除くことができる。従って、原料粉末に添加した余計な酸化銀、酸化鉛あるいは酸化ビスマス

を容易に除去することができる。表面にしみ出した液相を除去後は、結果的に、添加物を添加しない原料粉末から得られた焼結体と全く同じ組成のものを得ることができる。

【0016】原料粉末に添加する成分(酸化銀、酸化鉛、酸化ビスマス、又はそれらの混合物)は、原料粉末を基準として2モル%以下の添加量で十分な効果を現し、低温での焼結で圧電特性の良好な圧電素子をもたらすことができる。2モル%より多くの添加成分を使用してもよいが、添加量が多くなると添加成分の一部が表面にしみ出さずに焼結体内部に残留することになり、圧電特性の低下の原因となる。一般には、5モル%を超えない範囲内の添加量とするのが好適である。

【0017】添加成分の酸化銀、酸化鉛及び酸化ビスマスは、単独で使用してもよく、それらの任意の混合物として使用してもよい。発明者らは、混合物を使用すると、圧電特性の低下の原因となるパイロクロア相の生成を抑制でき、従来より大幅に低い900℃でペロブスカイト相99%の圧電粉末を得ることができることを確認した。また、原料粉末と添加成分との混合物を仮焼して製造した本発明の圧電粉末は、同じ原料粉末だけを用いた従来の場合と比べてより低温の900~1100℃での焼結性に優れ、この圧電粉末を1050℃で焼結して得られた圧電素子は電気機械結合係数(k_{33})が80%、圧電定数が950 pC/Vという、高い圧電特性を示した。

【0018】本発明では、添加成分を加えた圧電体原料粉末を使用することで圧電体の焼結温度を低く抑えることができるため、内部電極に高価な白金を使用する必要がなく、また、パラジウム含有量の高い高融点の銀パラジウム合金を使用する必要もない。このように、本発明の圧電素子では、低融点の電極材料の使用が可能である。代表的な低融点電極材料は、銀又はパラジウム含有量0~50原子%のAg-Pd合金を主成分とすることができる。このほかにも例えばNi(ニッケル)金属等を使用可能である。

【0019】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に説明する。言うまでもなく、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0020】〔実施例1〕この実施例では、圧電素子の圧電体材料となる圧電粉末の製造を説明する。また、この圧電粉末の製造工程を図4に示す。

【0021】PbO、NiO、Nb₂O₅、TiO₂及びZrO₂の各原料粉末と、添加成分のAg₂Oの粉末を、それぞれ精密に秤量後、5mm径ジルコニアボールを入れたボールミルで、アセトンを溶媒(アルコール又は水を使用することも可)として20時間粉碎混合し、均質化した。次いで、ボールと分散溶媒を分離して回収した粉末をホットバス中80℃で8時間(アルコール又は水を用いた場合には120℃の恒温槽に入れ溶媒が全て蒸発するまで)、十分に乾燥させ、そしてこの乾燥粉末を850℃で3時間仮焼した。続いて、仮焼粉末を5mm径ジルコニアボールを入れたボールミルで、先に説明したように秤量後の粉末を粉碎したのと同じ方法で粉碎し、圧電粉末(平均粒径約1μm)を回収した。

【0022】〔実施例2〕原料粉末に加える添加成分をAg₂OからPbOに変えたことを除いて、実施例1と同じ方法で圧電粉末を製造した。

【0023】〔実施例3〕この例では、先に図1を参照して説明した方法に従って、実施例1で製造した圧電粉末から圧電素子を製造した。

【0024】まず、実施例1で得られた圧電粉末を、ポリビニルブチラール(PVB)(有機バインダ)、フタル酸ジブチル(DBP)(可塑剤)及びエタノール(有機溶媒)と一緒にボールミルで混合し、スラリーを作製した。次に、このスラリーからドクターブレード法により厚さ50μmの圧電体グリーンシートを成形した。

【0025】得られた圧電体グリーンシートを100mm四方に打ち抜いてから、それらのうちの一部のものにAg-Pdペーストをスクリーン印刷して電極層を形成した。次に、未印刷のグリーンシートを30枚、電極層を印刷したグリーンシートを4枚、そして未印刷のグリーンシートを8枚重ねて積層後、一軸プレスにより80℃、50MPaで一体化して積層体を得た。更に、積層体を電気炉にて大気中、500℃で4時間脱脂して、脱脂体を得た。

【0026】脱脂体を高純度アルミナ磁器中に入れて蓋をし、電気炉にて950℃で6時間焼成して、焼結体を製造した。このとき、脱脂体の周囲には、図1において5で指示されている、脱脂体と同組成の粉末(すなわち実施例1で製造したままの圧電粉末)を配置した。得られた焼結体を圧電体の外形に切断加工し、個別の圧電素子とした。

【0027】〔実施例4〕実施例2で製造した圧電粉末を使用して、実施例3と同じやり方で圧電素子を製造した。

【0028】実施例2と4で製造した圧電素子は、添加物を加えない原料粉末から製造した圧電素子と同等の圧電特性を示した。

【0029】図5に、実施例1で製造した0.5Pb(Ni^{1/3}Nb^{2/3})O₃-0.35PbTiO₃-0.15PbZrO₃にAg₂Oを2モル%添加した圧

電粉末の試料、 Ag_2O に代えて PbO を1モル%添加した圧電粉末の試料、及び比較用として添加物を含まず $0.5\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.35\text{PbTiO}_3-0.15\text{PbZrO}_3$ のみの試料の、温度と焼成収縮率の関係を示す。本発明による添加成分の Ag_2O 又は PbO を含む試料は、何も添加しない試料と比較して、焼結温度が 100°C 以上低下していることがわかる。

【0030】図6(a)に、 PbO を1モル%添加した圧電粉末試料の焼結体表面のX線回折パターンを示す。圧電特性を示すペロブスカイト相のピークのほかに、表面にしみ出した液相のピークが現れているのがわかる。図6(b)に示したX線回折パターンは、表面研磨後の同じ試料の表面について得られたものである。表面にしみ出した液相が研磨によって除去され、ペロブスカイト相だけになっていることがわかる。

【0031】更に、添加物を加えた圧電粉末から製造した圧電素子の研磨後の表面を電子顕微鏡により観察して、添加物を加えない粉末から製造した圧電素子の表面と変わりのないことを確認した。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、圧電素子として所望される材料組成を変更することなく、従来報告されているよりも 100°C 程度低い温度で焼成して圧電特性の低下のみられない圧電素子の利用が可能になる。このように焼成温度を低く抑えることができることから、内部電極に高価な白金や、パラジウム含有量の高い銀-パラジウ

ム合金を使用する必要がなくなり、圧電特性を犠牲にすることなくより安価な圧電素子を提供することができ。このような圧電素子は、高性能アクチュエータとして利用できるものであり、このようなアクチュエータを備えた機器、例えばインクジェットプリンタ等の利用の拡大に大きく貢献するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の圧電素子の製造を説明する図である。

【図2】本発明の圧電粉末の組成を示す図である。

【図3】本発明の圧電素子製造時の焼成工程を概念的に説明する図である。

【図4】実施例の圧電粉末の製造工程を示す図である。

【図5】種々の圧電粉末試料の焼成収縮挙動を示すグラフである。

【図6】本発明の圧電素子表面のX線回折パターンを示す図であり、(a)は表面研磨前の試料についてのもの、(b)は表面研磨後のものである。

【符号の説明】

1、1' …グリーンシート

2 …電極層

3 …積層体

4 …脱脂体

6 …圧電素子

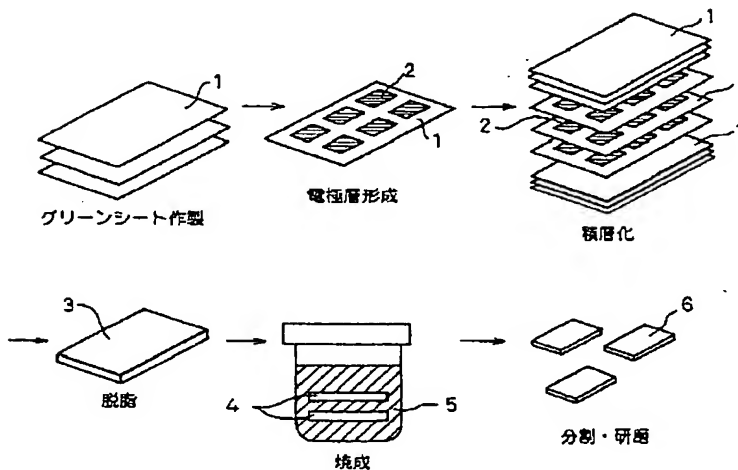
21 …原料粉末

22 …添加成分

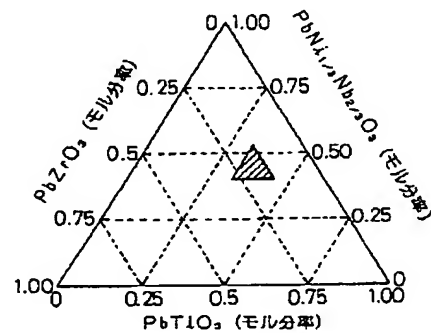
23 …液相

24 …気孔

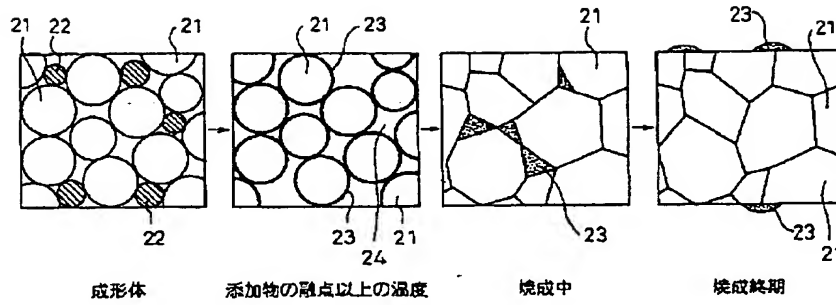
【図1】



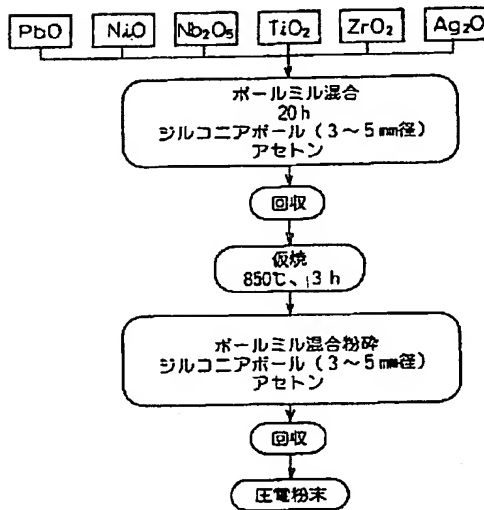
【図2】



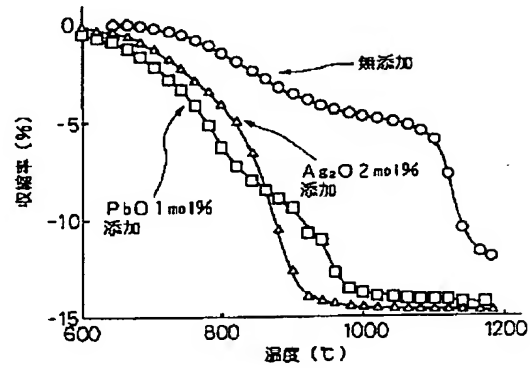
【図 3】



【図 4】



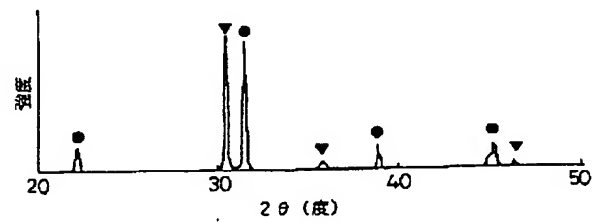
【図 5】



【図 6】

(a)

● ペロブスカイト相
▼ 表面にしみ出した液相



(b)

● ペロブスカイト相

